

УДК 628.162

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ ФТОР

О. В. Геніш, Є. Л. Шукало

студенти 4 курсу, група ВіВ-41, навчально-науковий інститут водного господарства та
природооблаштування

Науковий керівник – к.т.н., доцент В. М. Сівак

*Національний університет водного господарства та природокористування,
м. Рівне, Україна*

Розглянуто процес нейтралізації висококонцентрованих стічних вод, що містять фтор; проведено експериментальні дослідження; побудовано математичну модель даного процесу.

Ключові слова: стічні води, фтор, нейтралізація, математична модель.

Рассмотрен процесс нейтрализации высококонцентрированных фторосодержащих сточных вод; проведены опыты; построена математическая модель данного процесса.

Ключевые слова: сточные воды, фтор, нейтрализация, математическая модель.

The process of neutralization of highly concentrated waste water containing fluorine; conducted experiments; constructed the mathematical model of the process.

Keywords: waste water, fluorine, neutralization, mathematical model.

Вступ. Нейтралізація кислих стічних вод з високим вмістом фторидів в теперішній час являється єдиним можливим методом їх очистки. Проте можливість цього методу реалізована не повною мірою в силу того, що невідомий механізм цього процесу.

Нині найбільш прогресивним методом дослідження являється метод математичного планування експериментів, який знайшов велике застосування в хімічній промисловості.

Суть цього методу полягає в тому, що дослідження проводяться по визначеному плану (матриці планування), який чітко математично обґрунтовується і дозволяє значно зменшити кількість дослідів, зберігши при цьому велику ймовірність отримання наукових фактів про досліджуваний процес, а також отримати математичну модель процесу нейтралізації, на базі якої можна знайти оптимальні умови нейтралізації і тим самим інтенсифікувати сам процес.

Такий підхід реалізований нами при дослідженні процесу нейтралізації кислих стічних вод, що містять фтор для ПАТ «РівнеАзот». Для цього були вибрані найбільш значні фактори, визначені на основі апріорної інформації границі варіювання факторів, розроблена матриця планування, проведені досліді і отримано рівняння.

Постановка завдання. На сьогоднішній день очистка кислих стічних вод, що містять високі концентрації фтора, реалізовується за допомогою нейтралізації вапняним молоком [1]. В результаті цього, крім нейтралізації цих вод, відбувається очистка їх від фтору за рахунок зв'язування останнього в важкорозчинні сполуки CaF_2 , який випадає в осад.

Механізм процесу нейтралізації вказаних вод недостатньо вивчений, не встановлено сумісний вплив на його протікання ряду важливих факторів: дози вапняку, часу перемішування, витрати повітря і часу відстоювання. Оскільки знання про процес нейтралізації недостатньо вивчений, то побудувати математичну модель теоретичним шляхом неможливо. Але разом з тим керувати цим процесом необхідно.

Для побудови математичної моделі при невідомому механізмі широке застосування в області хімічної технології [2, 3, 4] знайшов метод математичного планування експерименту.

Згідно цього методу математичну модель досліджуваного процесу нейтралізації стічних вод можна подати у вигляді наступної функціональної залежності:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, x_4), \quad (1)$$

де Y – вихідний параметр (результат досліду); x_1, x_2, x_3, x_4 – вхідні параметри: x_1 – час відстоювання, хв; x_2 – час перемішування, хв; x_3 – витрата повітря, м³/м³; x_4 – доза вапняку, яка залежить від pH .

Дану функцію представляють у вигляді полінома, отриманого розкладом цієї функції в ряд Тейлора.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_3x_4 + b_{34}x_3x_4. \quad (2)$$

Це рівняння ще називають рівнянням регресії, а коефіцієнти, які входять в нього, – коефіцієнтами регресії. Для визначення значень цих коефіцієнтів були проведені експериментальні дослідження.

Побудова план-матриці експерименту. Вивчення наявних відомостей про процес нейтралізації стічних вод дозволило встановити технологічно розумні границі, в яких можуть змінюватися раніше вибрані нами фактори: час перемішування, витрата повітря, час відстоювання, витрата вапняку (побічно визначили через величину pH – зважаючи на простоту і зручність при проведенні експериментів).

При обрахунку коефіцієнтів рівняння регресії (2) зручно користуватися кодованими значеннями параметрів. Переведення натуральних значень факторів в кодові здійснюється за формулою

$$x_i = (x_i - x_{io}) / \delta_i, \quad (3)$$

де x_i – натуральне значення фактора; x_{io} – значення i -го фактора; δ_i – інтервал варіювання i -го фактора.

План-матриця експерименту, побудована згідно з рекомендаціями [2, 3, 4].

Таблиця 1

План-матриця варійованих параметрів

Рівень факторів і інтервал їх варіювання	Час відстоювання, хв	Час перемішування, хв	Витрата повітря, хв	pH
Кодове позначення	x_1	x_2	x_3	x_4
Нульовий рівень, $x_{io} = 0$	80	35	30	6,5
Інтервал варіювання, δ_i	40	25	20	3,5
Нижній рівень, $x_i = -1$	40	10	10	3,0
Верхній рівень, $x_i = +1$	120	60	50	10

Експериментальна реалізація план-матриці. Для реалізації план-матриці були поставлені досліди на натуральних стічних водах. Нейтралізація стічних вод і вилучення іонів фтору проводилась шляхом додавання у воду тієї чи іншої кількості вапняного молока (контроль проводився по величині pH). В результаті взаємодії іонів Ca^{2+} з іонами фтору в

стічній воді утворюється важкорозчинна сполука CaF_2 , яка випадає в осад. Концентрація фтору визначалась за методикою [4]. Умови і результати дослідів наведені в таблиці 2.

Для перевірки відтворюваності дослідів були проведені паралельні досліди (в трьох повторностях) для кожної розглянутої області зміни факторів.

Перевірка відтворюваності дослідів проводилась за критерієм Кохнера [2, 3, 4]

$$G_p = (S_j^2 \max) / \sum_{j=1}^m S_j^2 \leq G_{\text{табл}}(p, f_n, f_j), \quad (4)$$

де $S_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{ip} - \bar{y}_j)^2}{m-1}$ – дисперсія розсіювання результатів дослідів на j -му поєднанні факторів;

$p = 1, 2 \dots m$ – число паралельних дослідів; $S_j^2 \max$ – найбільша із дисперсій в рядку плану-матриці; $G_{\text{табл}}(0,005, f_n, f_j)$ – табличне значення критерію Кохнера; f_n – число незалежних оцінок дисперсії; $f_j = m-1$ – число степенів вільності кожної оцінки.

$$G_p = (S_j^2 \max) / \sum_{j=1}^m S_j^2 = \frac{1,14}{3,3036} = 0,345 \approx G_{\text{табл}}(p = 0,05; 16, 2) = 345.$$

Отже, досліди відтворювані.

Розрахунок коефіцієнтів регресії і перевірка їх значимості. Коефіцієнти рівняння регресії (2) розраховували за наступними формулами

$$b_0 = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{y}_j}{N}; \quad b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} \bar{y}_j}{N}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} y_{jm} \bar{y}_j}{N}, \quad (5-7)$$

де N – число дослідів; j – номер дослідів; i, l, m – номери факторів.

Таблиця 2

План-матриця і результати експериментів

№	Фактори				Функції відгуків				S_j^2	y^p	$y_j^e - y_j^p$	$(y_j^e - y_j^p)^2$
	x1	x2	x3	x4	y1	y2	y3	y				
1	-1	-1	-1	-1	95	97	95	95,6	1,14	95,843	-0,243	0,059
2	1	-1	-1	-1	96	97	97	96,6	0,34	96,141	0,459	0,211
3	-1	1	-1	-1	95	94	95	94,6	0,34	94,681	-0,081	0,007
4	1	1	-1	-1	95	94	95	94,6	0,34	94,978	-0,378	0,143
5	-1	-1	1	-1	96,6	97	97,5	97,1	0,1	97,441	-0,341	0,116
6	1	-1	1	-1	97,9	97,5	98	97,8	0,07	97,739	0,061	0,004
7	-1	1	1	-1	96	97	96,6	96,5	0,225	96,279	0,221	0,049
8	1	1	1	-1	96,8	96	97,5	96,8	0,56	96,577	0,223	0,05
9	-1	-1	-1	1	99,9	99,6	99,5	99,66	0,0434	99,745	-0,085	0,007
10	1	-1	-1	1	99,9	99,2	99,4	99,6	0,13	99,447	0,153	0,023
11	-1	1	-1	1	99,94	99,9	99,93	99,92	0,0004	99,915	0,005	0
12	1	1	-1	1	99,94	99,85	99,8	99,86	0,0101	99,617	0,243	0,059
13	-1	-1	1	1	99,94	99,88	99,88	99,9	0,0012	99,923	-0,023	0,001
14	1	-1	1	1	99,76	99,8	99,6	99,72	0,0016	99,625	0,095	0,009
15	-1	1	1	1	99,78	99,84	99,81	99,81	0,0009	100,093	-0,283	0,08
16	1	1	1	1	99,82	99,84	99,82	99,82	0,0004	99,795	0,025	0,001
							1567,79		3,3036			

На основі проведених дослідів (табл.2) за допомогою формул були розраховані коефіцієнти регресії: $b_0 = 97,99$; $b_1 = 0,0256$; $b_2 = -0,248$; $b_3 = 0,444$; $b_4 = 1,780$;

$b_{12} = -0,069$; $b_{13} = 0,003125$; $b_{14} = -0,149$; $b_{24} = 0,333$; $b_{34} = -0,335$.

Всі отримані по розрахунку коефіцієнти регресії були оцінені на значимість за допомогою критерію Стюдента. Коефіцієнт регресії рахується значимим, якщо виконується умова

$$|b_i| \geq S_b \cdot t, \quad (8)$$

де $|b_i|$ – модуль числового значення коефіцієнту регресії; S_b – оцінка дисперсії, з якою визначається коефіцієнт регресії; t – значення критерію Стюдента, що визначається за таблицями в залежності від рівня довірчої ймовірності і числа степенів свободи f .

Значення $f = N(m-1)$, де N – число дослідів; m – кількість паралельних дослідів.

Розглядаються наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} b_0 &= 97,99 > S_b \cdot t = 0,06 \cdot 2,03 = 0,12; & b_1 &= 0,0256 < 0,12; & b_2 &= -0,248 > 0,12 \\ b_3 &= 0,444 > 0,12; & b_4 &= 1,780 > 0,12; & b_{12} &= -0,069 < 0,12; & b_{13} &= 0,003125 < 0,12 \\ b_{14} &= -0,149 > 0,12; & b_{24} &= 0,333 > 0,12; & b_{34} &= -0,335 > 0,12 \end{aligned}$$

Приходимо до висновку, що коефіцієнти b_1 , b_{12} , b_{13} – не значимі, а решта – значимі.

Таким чином, шукане рівняння набуде вигляду:

$$Y = 97,99 - 0,248x_2 + 0,444x_3 + 1,78x_4 - 0,149x_1x_4 + 0,333x_2x_4 - 0,355x_3x_4. \quad (9)$$

Оцінка адекватності математичної моделі. Перевірка адекватності математичної моделі (9) виконувалась за критерієм Фішера [2, 3, 4]. Якщо рівняння (9) адекватне, то має виконуватись наступна умова:

$$F_p < F_{табл}, \quad (10)$$

де $F_{табл}$, F_p – табличне і розрахункове значення критерію Фішера відповідно;

$$F_p = \frac{\max(S_{aq}^2, S_y^2)}{\min(S_{aq}^2, S_y^2)}, \quad (11)$$

де S_{aq}^2 – оцінка дисперсії адекватності; S_y^2 – оцінка дисперсії середнього значення.

Значення S_{aq}^2 та S_y^2 визначаються за формулами

$$S_{aq}^2 = \frac{1}{N-B} \sum_{j=1}^N (y_j^e - y_j^p)^2, \quad (12)$$

$$S_y^2 = S_y^2 / K. \quad (13)$$

В формулах (12) і (13) K – кількість дослідів; B – число коефіцієнтів в рівнянні регресії; y_j^e і y_j^p – відповідно експериментальне і розрахункове значення функції відгуку (наведені в табл. 2); S_y^2 – оцінка однорідних дисперсій для всіх проведених дослідів.

$$\text{По формулі (12) визначаємо } S_{aq}^2: S_{aq}^2 = \frac{1}{16-7} \cdot 0,81 = 0,090.$$

$$\text{Значення } S_y^2 \text{ дорівнює: } S_y^2 = 3,3036/3 = 1,1012.$$

$$\text{Таким чином, } F_p \text{ дорівнюватиме: } F_p = 0,09/1,1012 = 0,08.$$

Табличне значення $F_{табл}$ визначаємо по таблиці в залежності від рівня значимості та $f_{aq} = N - B$ – числа степенів свободи дисперсії адекватності та $f_y = K - 1$ – числа степенів свободи дисперсії відтворюваності. Для нашого випадку

$$f_{aq} = 19 - 7 = 12; \quad f_y = 3 - 1 = 2.$$

Звідси табличне значення $F_{\text{табл}}$ (при $P=0,05$; $f_{aq} = 9$; $f_y = 2$) дорівнюватиме 19,385.

$F_p = 0,08 < F_{\text{табл}} = 19,385$. Отже робимо висновок, що модель (9) – адекватна.

Висновки:

1. З допомогою отриманої математичної моделі (9) можна провести кількісну оцінку впливу дози вапна, витрати повітря, часу перемішування, часу відстоювання на процес нейтралізації кислих з високим вмістом фтору стічних вод.
2. Отримана модель (9) стала основою розробки технологічного регламенту по експлуатації діючої станції нейтралізації кислих з високим вмістом фтору стічних вод.
3. Результати досліджень використовуються при курсовому і дипломному проектуванні.

Список використаних джерел:

1. Очистка виробничих стічних вод. Навчальний посібник для студентів, що навчаються по спеціальності «Водопостачання та водовідведення» / С.В. Яковлев, Я.А. Карелін, Ю.А. Ласков, Я.В. Воронов. – М. : Стройиздат, 1979. – С. 91-103.
2. Адлер Ю.П. Применение эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука. – 283 с.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Учебное пособие для хим.- технолог. спец. вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.
4. Унифицированные методы анализа вод. / под общей редакцией докт. хим. наук проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Изд. «Химия», 1971.